



(51) 国際特許分類 C07C 69/653, C08F 20/28, 20/22, C09D 4/02, B32B 27/30		A1	(11) 国際公開番号 WO97/30021
			(43) 国際公開日 1997年8月21日(21.08.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00356		池田智之(IKEDA, Tomoyuki)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市春日2-17-14 Ibaraki, (JP)	
(22) 国際出願日 1997年2月12日(12.02.97)		伊藤哲也(ITO, Tetsuya)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市春日2-20-3 Ibaraki, (JP)	
(30) 優先権データ		後藤義隆(GOTO, Yoshitaka)[JP/JP] 〒300-24 茨城県筑波郡谷和原村網の台6-5-7 Ibaraki, (JP)	
特願平8/26473	1996年2月14日(14.02.96)	JP	(74) 代理人
特願平8/33808	1996年2月21日(21.02.96)	JP	弁理士 酒井 一(SAKAI, Hajime)
特願平8/57264	1996年3月14日(14.03.96)	JP	〒102 東京都千代田区麹町5丁目7番地
特願平8/217449	1996年8月19日(19.08.96)	JP	秀和紀尾井町TBRビル Tokyo, (JP)
特願平8/296506	1996年11月8日(08.11.96)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本油脂株式会社(NOF CORPORATION)[JP/JP] 〒150 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(72) 発明者; および		添付公開書類 国際調査報告書	
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 吉田達朗(YOSHIDA, Tatsurou)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市春日1-6-2 Ibaraki, (JP)			
木村育弘(KIMURA, Yasuhiro)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市春日2-26-2 Ibaraki, (JP)			
渡辺謙二(WATANABE, Kenji)[JP/JP] 〒300-44 茨城県真壁郡真壁町大字亀熊164-9 Ibaraki, (JP)			
(54)Title: FLUORINATED POLYFUNCTIONAL (METH)ACRYLIC ESTERS, FLUOROMONOMER COMPOSITION, MATERIAL WITH LOW REFRACTIVE INDEX, AND LOWLY REFLECTIVE FILM			
(54)発明の名称 含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル、含フッ素単量体組成物、低屈折率材料及び減反射フィルム			
(57) Abstract			
<p>Fluorinated polyfunctional (meth)acrylic esters represented by general formula (1), a fluoromonomer composition containing the same, a material with a low refractive index obtained by curing the monomer composition, and a lowly reflective film comprising the material with a low refractive index wherein:</p> $ \begin{array}{c} R^1OCH_2CH \\ \\ R^2O \end{array} RCHCH_2OR^3 \begin{array}{c} \\ OR^4 \end{array} \quad (1) $ <p>R^1, R^2, R^3, and R^4 are the same or different and each represents hydrogen, acryloyl, or methacryloyl, provided that at least either R^1 or R^2 and at least either R^3 or R^4 represent each acryloyl or methacryloyl; and R represents C_{2-12} fluoroalkylene having two or more fluorine atoms.</p>			

(57) 要約

式(1)で表される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル、該エステルを含む単量体組成物、該単量体組成物を硬化させた低屈折率材料、及び該低屈折率材料を備えた減反射フィルム。



(式中R¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なる基であつて、水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、且つR¹及びR²の少なくとも一方及びR³及びR⁴の少なくとも一方は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。Rは、フッ素原子を2以上有する炭素数2～12のフルオロアルキレン基を表す。)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GD	グアドループ	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイアランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明 細 書

含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル、含フッ素単量体組成物、
低屈折率材料及び減反射フィルム

発明の背景

本発明は、新規な含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル、高い表面硬度と低屈折率とを有し、各種基材表面等の使用可能な低屈折率材料の原材料として利用できる単量体組成物、該単量体組成物を重合硬化してなる低屈折率材料、及び該低屈折率材料を設けた減反射フィルムに関する。

フッ素原子を有する化合物は低屈折率を示すため反射防止膜や光ファイバーのクラッド材料等への使用が可能である。いずれも屈折率の低下に伴い性能は向上する。例えば含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの重合体、他モノマーとの共重合体、テトラフルオロエチレン重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体又はフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体等の光ファイバーへの応用が提案されている(特開昭59-84203号公報、特開昭59-84204号公報、特開昭59-98116号公報、特開昭59-147011号公報、特開昭59-204002号公報)。

最近ではアクリル酸含フッ素アルキルエステル重合体、メタクリル酸含フッ素アルキルエステル重合体、又は商品名「サイトップ」(旭硝子株式会社製)、商品名「テフロンAF」(アメリカ・デュポン社製)等の非結晶性ペルフルオロ樹脂等の溶媒可溶性の低屈折率含フッ素重合体の減反射フィルムへの応用が試みられている(特開昭64-16873号公報、特開平1-149808号公報、特開平6-115023号公報)。

しかし、これらの含フッ素樹脂はいずれも非架橋性樹脂であり硬化後の表面硬度が低く、耐摩耗性に劣り、密着力も不十分であるという欠点がある。

表面硬度を向上させるために含フッ素単官能(メタ)アクリル酸エステル又は含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステルと、非含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルとの適当な配合から得られる架橋重合体が提案されている(特開昭58-105943号公報、特開昭62-199643号公報、特開昭62-250047号公報)。これらの架橋重合体は、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル中のフッ素含量や非含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルとの配合比を調整することで、ある程度の範囲内で低屈折率と表面硬度を調節しうる。しかし、含フッ素単官能(メタ)アクリル酸エステルと多官能(メタ)アクリル酸エステルとは相溶性が悪く任意の割合では相溶しない。そのため十分な低屈折率を達成できない。一方、含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステルと多官能(メタ)アクリル酸エステルとは任意の割合で相溶する。しかし屈折率を下げるために架橋重合体中のフッ素原子含量を増やすと架橋密度が低下してしまう。そのため低屈折率と表面硬度とを満足に両立することはできず、光ファイバー及び減反射フィルムへ表面硬度を付与することは困難である。更に密着力にも問題がある。

密着力の向上、並びに他の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの原材料としての使用を目的として、含フッ素ヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステルが提案されている(特開平4-321660号公報、特開平4-356443号公報、特開平4-356444号公報)。しかし、これらは単官能(メタ)アクリル酸エステルであるので、硬化後の表面硬度が低く、耐摩耗性に劣るという欠点がある。

発明の開示

本発明の目的は、低屈折率、表面硬度及び密着力を満足しうる含フッ素化合物を与える含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを提供することにある。

本発明の別の目的は、低屈折率と優れた表面硬度を満足しうる低屈折率材料、及び減反射フィルムならびにこれらの原材料として利用できる含フッ素単量体組成物を提供することにある。

本発明によれば、下記式(1)で表される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なる基であつて、水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、且つ R^1 及び R^2 の少なくとも一方及び R^3 及び R^4 の少なくとも一方は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。 R は、フッ素原子を2以上有する炭素数2～12のフルオロアルキレン基を表す。)が提供される。

また本発明によれば、前記式(1)で表される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを5～100重量%含有する含フッ素単量体組成物が提供される。

更に本発明によれば、前記単量体組成物を重合硬化させる工程を含む方法によって得られた、屈折率1.49以下の低屈折率材料が提供される。

更にまた本発明によれば、透明基板と、前記低屈折率材料の層とを備え、必要により前記透明基板と低屈折率材料の層との間に少なくとも1層以上の材料層を備えた減反射フィルムが提供される。

図面の簡単な説明

Fig. 1 は、実施例4-1の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig. 2 は、実施例4-2の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig. 3 は、実施例4-3の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig. 4 は、実施例4-4の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig. 5 は、実施例4-5の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig. 6 は、実施例4-6の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig. 7 は、実施例4-7の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig. 8 は、実施例4-8の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig. 9 は、比較例 1 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.10は、比較例 2 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.11は、比較例 3 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.12は、実施例5-1の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.13は、実施例5-2の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.14は、実施例5-3の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.15は、実施例5-4の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.16は、実施例5-5の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.17は、実施例5-6の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.18は、実施例5-7の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.19は、実施例5-8の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.20は、実施例6-1の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.21は、実施例6-2の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.22は、実施例6-3の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.23は、実施例6-4の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.24は、実施例6-5の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.25は、実施例6-6の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.26は、実施例6-7の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.27は、実施例6-8の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.28は、実施例6-9の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.29は、実施例6-10の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.30は、実施例6-11の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.31は、実施例6-12の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.32は、実施例6-13の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.33は、実施例6-14の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.34は、比較例5の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

Fig.35は、比較例6、7の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

発明の好ましい実施の態様

本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、前記式(1)で表すことができる。具体的には、 R^1 及び R^2 の一方がアクリロイル基又はメタクリロイル基、他方が水素原子を表し、 R^3 及び R^4 の一方がアクリロイル基又はメタクリロイル基、他方が水素原子を表す、(メタ)アクリロイル基と水酸基とを有する含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステル(以下ジエステルAと称する)； R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち1個は水素原子を、残る3個はアクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、(メタ)アクリロイル基と水酸基とを有する含フッ素三官能(メタ)アクリル酸エステル(以下トリエステルAと称する)；及び R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が同一又は異なる基であり、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素四官能(メタ)アクリル酸エステル(以下テトラエステルAと称する)である。式(1)において、 R の炭素数が12を超えると製造が困難である。

ジエステルAとしては、1, 8-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 7-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタン、1, 7-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 8-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタン、2, 7-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-1, 8-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタン、1, 9-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 8-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、1, 8-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 9-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、2, 8-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-1, 9-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、1, 10-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 9-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 9-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 10-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、2, 9-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-1, 10-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 11-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 10-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン、1, 10-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 11-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン、2, 10-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-1, 11-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン、1, 12-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 11-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン、1, 11-

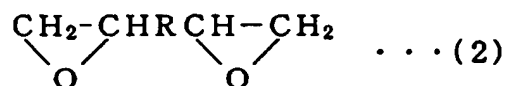
ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-2, 12-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン又は2, 11-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)-1, 12-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン等を好ましく挙げることができる。

トリエステルAとしては、1, 2, 8-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-7-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタン、1, 2, 7-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-8-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタン、1, 2, 9-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-8-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、1, 2, 8-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-9-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、1, 2, 10-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-9-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 2, 9-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-10-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 2, 11-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-10-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン、1, 2, 10-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-11-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン、1, 2, 12-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-11-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン又は1, 2, 11-トリス((メタ)アクリロイルオキシ)-12-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン等を好ましく挙げるこ

とができる。

テトラエステルAとしては、テトラ(メタ)アクリル酸-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタン-1, 2, 7, 8-テトラオール、テトラ(メタ)アクリル酸-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン-1, 2, 8, 9-テトラオール、テトラ(メタ)アクリル酸-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン-1, 2, 9, 10-テトラオール、テトラ(メタ)アクリル酸-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン-1, 2, 10, 11-テトラオール又はテトラ(メタ)アクリル酸-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン-1, 2, 11, 12-テトラオール等を好ましく挙げることができる。これらジエステルA、トリエステルA及びテトラエステルAは低屈折率樹脂等として使用する際に単独若しくは混合物として用いられる。

ジエステルAは、例えば下記式(2)で表わされる含フッ素ジエポキシド(以下、ジエポキシドBと称す)と0.8~5当量の(メタ)アクリル酸とを、触媒の存在下、通常の開環反応により反応させる方法等により製造することができる。



(式中Rはフッ素原子を2以上有する炭素数2~12のフルオロアルキレン基を表わす。)

トリエステルA又はテトラエステルAは、例えば(a)まず前記ジエポキシドBと、2当量の(メタ)アクリル酸とを、触媒の存在下、通常の開環反応により反応させてジエステルAを生成させ、(b)次いで得られたジエステルAと(メタ)アクリル酸クロリドとをエステル化反応

させる2工程の反応等により製造できる。

前記ジエポキシドBとしては、例えば1, 2-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロエタン、1, 3-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロプロパン、1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン、1, 5-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロペンタン又は1, 6-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロヘキサン等が好ましく挙げられる。

前記反応(a)におけるジエポキシドBと(メタ)アクリル酸とを反応させる際の仕込み比は、ジエポキシドB 1 molに対して(メタ)アクリル酸1.6~10 mol、好ましくは2.0~3.6 molが望ましい。反応温度は40~200℃、特に80~120℃が望ましい。反応時間は1~48時間、特に2~12時間が望ましい。

前記反応(a)に用いる触媒としては、例えばトリエチルアミン又はベンジルジメチルアミン等の3級アミン；テトラエチルアンモニウムブロマイド又はテトラメチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。触媒の添加量は、反応混合物全量中0.001~5.0重量%、特に0.01~2.5重量%が望ましい。

前記反応(a)においては、反応時の重合防止のために重合禁止剤、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル又はtert-ブチルカテコール等を添加することが望ましい。重合禁止剤の添加量は、反応混合物全量中0.001~2.0重量%が、特に0.005~0.2重量%が望ましい。

前記反応(a)終了後、生成したジエステルAを含む混合物に、必要に応じて各種の処理を行い、高品質のジエステルAを得ることができ、

また、トリエステルA又はテトラエステルAの製造において、次の(b)工程に供する前にも同様な処理を行うことができる。処理としては例えば、過剰の(メタ)アクリル酸、過剰の重合禁止剤あるいは触媒等を除去するために、反応混合物を、クロロホルム、塩化メチレン又はトリフルオロメチルベンゼン等に溶解し、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液で洗浄する処理等が挙げられる。必要に応じて減圧蒸留等により精製しても良い。減圧蒸留の際には重合防止のために重合禁止剤、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル又はtert-ブチルカテコール等の添加が望ましい。添加量は、反応混合物に対して0.001~2.0重量%、特に0.005~0.2重量%が望ましい。

前記反応(a)によって得られるジエステルAは、下記式(3)~(5)(式中R⁵は(メタ)アクリロイル基を示し、Rは前記ジエポキシドBのものと同一である)で表わされる3種類の異性体の混合物となる。これら異性体の混合物はそのまま使用しても、分離して使用しても良い。



前記反応(b)におけるジエステルAと(メタ)アクリル酸クロリドとの反応混合比は、トリエステルAを製造する場合、ジエステルA 1 molに対して(メタ)アクリル酸クロリド0.8~3 mol、特に1.0~2.0 molが望ましい。一方、テトラエステルAを製造する場合には、ジエステルA 1 molに対して(メタ)アクリル酸クロリド

1. 6～10 mol、特に2.0～4.0 molが望ましい。

前記反応(b)において、反応で生じる塩酸を捕捉するために、トリエチルアミン又はベンジルジメチルアミン等の3級アルキルアミン、若しくはピリジン等の塩基が添加できる。塩基の添加量は、トリエステルAの製造の場合、ジエステルA 1 molに対して0.8～3.0 mol、特に1.0～2.0 molが望ましい。一方、テトラエステルAの製造の場合、ジエステルA 1 molに対して1.6～10.0 mol、特に2.0～4.5 molが望ましい。

前記反応(b)は、適切な溶媒中で行うのが好ましい。適切な溶媒としては、例えばクロロホルム、塩化メチレン又はトリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。溶媒は、ジエステルA、(メタ)アクリル酸クロリド及び必要に応じて添加する塩基の総量100重量部に対して20～2000重量部、特に100～500重量部の範囲で用いるのが望ましい。

前記反応(b)の反応温度は-20～20℃、特に-10～10℃が望ましく、反応時間は0.1～12時間、特に0.5～2時間が望ましい。

前記反応(b)終了後、生成したトリエステルA又はテトラエステルA、未反応物、副生成物、捕捉剤の塩酸塩及び溶媒等の混合物に、必要に応じ各種処理を行い、所望のトリエステルA又はテトラエステルAが得られる。処理としては例えば、反応系中の過剰の(メタ)アクリル酸クロリドを分解するためにメタノール又はエタノール等のアルコール類若しくは水等を少量添加する処理、希塩酸等の酸性水溶液で洗浄する処理、減圧蒸留又はカラムクロマトグラフィー等により精製する処理が挙げられる。減圧蒸留を行う際には重合防止のために重合禁

止剤、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル又はtert-ブチルカテコール等の添加が望ましい。添加量は、反応後の混合物全量中0.001～2.0重量%、特に0.005～0.2重量%が望ましい。

前記反応(b)によって得られるトリエステルAは、下記式(6)及び(7)で表される2種類の異性体の混合物(式中R⁵は、前記R⁵と同様である)となる。これらの異性体の混合物は、各種用途に使用する場合には、そのまま使用しても、また分離して使用しても良い。



本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、そのまま架橋重合により硬化させて耐摩耗性、密着性等に優れた硬化被膜等とすることができ、使用に際しては夫々単独若しくは混合物として用いることができる。具体的には、前述のジエステルA、トリエステルA、テトラエステルA又はこれらの混合物として用いることができる。

本発明の単量体組成物は、前記式(1)で表されるジエステルA、トリエステルA、テトラエステルA及びこれらの混合物からなる群より選択される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル(以下、総称して多官能エステルAと称することがある)を含有する。

多官能エステルAの含有割合は、組成物全量に対して5～100重量%、好ましくは10～100重量%である。この単量体組成物は、重合硬化させた際に、架橋して三次元網目構造を呈し、耐擦傷性、密着性、耐摩耗性、耐熱性及び耐候性等に優れた硬化被膜等とすることができる。

多官能エステルAとしては、前記例示したジエステルA、トリエステルA、テトラエステルA又はこれらの混合物等が好ましく挙げられる。

本発明の単量体組成物においては、必要に応じて他の硬化性材料として通常用いられる熱硬化性単量体、エネルギー線硬化性単量体等を、組成物中に95重量%未満、特に90重量%未満配合することができる。熱硬化性単量体、エネルギー線硬化性単量体としては、重合性不飽和基を2個以上有する多官能性モノマー、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、1, 1, 1-トリス(アクリロイルオキシエトキシエトキシ)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシエトキシエトキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル)メタン、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、水添ジシクロペンタジエニルジ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メ

タ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、イソボルニルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート又はポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート等が好ましく挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。

本発明の単量体組成物においては、必要に応じて単官能(メタ)アクリル酸エステルを本発明の所望の効果を損ねない範囲で配合することもできる。単官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、単量体組成物の屈折率を低下させる目的から含フッ素単官能(メタ)アクリル酸エステルが特に好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシル、(メタ)アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル、(メタ)アクリル酸-2-トリフル

オロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチル、(メタ)アクリル酸-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル又は(メタ)アクリル酸-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル等が好ましく挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。

本発明の単量体組成物においては、硬化性材料として更に必要に応じてジエステルA以外の含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステルを本発明の所望の効果を損ねない範囲で配合することもできる。ジエステルA以外の含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4,

4-ヘキサフルオロペンタジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘプタジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロオクタジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラデカフルオロノナジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-オクタデカフルオロウンデカンジオール又はジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-エイコサフルオロドデカンジオール等が好ましく挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。

本発明の単量体組成物においては、必要に応じて無機微粒子を組成物全量に対して95重量%未満、特に90重量%未満配合することができる。無機微粒子は特に限定されないが、組成物全体の屈折率を増加させないためにフッ化マグネシウム、コロイダルシリカ等の屈折率が1.5以下のものが特に好ましい。微粒子の粒径は、低屈折率材料の透明性を確保するために可視光の波長に比べて十分に小さいことが望ましい。具体的には100nm以下、特に好ましくは50nm以下が好ましい。

本発明の単量体組成物に対しては、必要に応じて塗膜形成能の向上のために、重合体が添加できる。添加用重合体としては特に限定され

ないが、例えば、含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの重合体又は含フッ素(メタ)アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体等が挙げられる。添加用重合体の配合割合は、単量体組成物中の硬化性材料100重量部に対して、25重量部以下、特に10重量部以下が望ましい。

本発明の低屈折率材料は、前記単量体組成物を重合硬化した、屈折率1.49以下、好ましくは1.35~1.49を示す材料である。

前記重合硬化は、例えば前記単量体組成物に必要な応じて硬化開始剤；イソプロピルアルコール又はトルエン等の溶媒等を添加混合した後、通常行われる塗布方法、例えばロールコート法、グラビアコート法、ディップコート法、スピンコート法等により透明基板等の基板に塗布し、乾燥後、加熱硬化、若しくは紫外線、電子線又は放射線等の活性エネルギー線の照射等の方法により行うことができる。重合硬化条件は、組成物中の硬化性材料に応じて適宜選択できる。低屈折率材料を膜状に形成する場合の膜厚は、目的に応じて適宜選択できる。

硬化開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル又はアゾビスバレロニトリル等のアゾ系のラジカル重合開始剤；過酸化ベンゾイル、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド又はジアシルパーオキシド等の有機過酸化物系のラジカル重合開始剤；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル又はベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン系化合物；ベンジル、ベンゾフェノン、アセトフェノン又はミヒラーズケトン等のカルボニル化合物；アゾビスイソブチロニトリル又はアゾジベンゾイル等のアゾ化合物、若しくは α -ジケトンと三級アミンとの混合物等の光重合開始剤等が使用できる。

硬化開始剤の使用量は、単量体組成物中の硬化性材料と硬化開始剤との合計量に対して、0.01～10重量%が好ましい。

本発明の減反射フィルムは、透明基板と前記低屈折率材料の層とを備える。この低屈折率材料の層は、適切な膜厚であるのが好ましい。適切な膜厚は、減反射フィルムの反射率の最小値を示す波長が、通常420～720nm、より好ましくは520～620nmとなるように膜厚を設定するのが望ましい。

透明基板としては、透明であれば特に限定されないが、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、TAC(トリアセチルセルロース)フィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム等が用いられる。

本発明の減反射フィルムは、前記透明基板上に前記低屈折率材料の層を設けたものであっても、前記透明基板と前記低屈折率材料の層との間に少なくとも1層以上の材料層を設けたものであっても良い。この材料層としては、減反射効果を高めるために高屈折率材料の層を設けることができる。高屈折率材料の層は、屈折率が1.55以上が好ましく、その膜厚は、高屈折率層を設けたフィルムの反射率の最大値を示す波長が、通常400～900nmとなるように膜厚を設定するのが望ましい。

前記低屈折率材料の層及び前記高屈折率材料の層は、透明基板面上に1層ずつ設けても良いが、それぞれ2層以上設けても良い。2層以上の層を設ける場合、低屈折率材料の層と高屈折率材料の層とを交互に積層し、最外層に前記低屈折率材料の層を設けることができる。2層以上の層を設ける場合、前記低屈折率材料又は前記高屈折率材料のそれぞれの層は、同一の材料からなるものであっても、異なる材料か

らなるものであっても良い。

前記低屈折率材料の層を設けるには、前記含フッ素単量体組成物に必要な応じて硬化開始剤；イソプロピルアルコール又はトルエン等の溶媒等を添加混合した後、通常行われる塗布方法、例えばロールコート法、グラビアコート法、ディップコート法、スピンコート法等により透明基板等の基材に塗布し、乾燥後、加熱硬化、若しくは紫外線、電子線又は放射線等の活性エネルギー線の照射等の方法により行うことができる。重合硬化条件は、組成物中の硬化性材料に応じて適宜選択できる。前記高屈折率材料の層を設ける方法も、低屈折率材料の層を設ける方法に準じて行うことができる。

本発明の減反射フィルムにおいて、耐擦傷性を更に向上させるために、ハードコート膜を設けることができる。ハードコート膜は、前記低屈折率材料及び前記高屈折率材料の各積層体と、前記透明基板との間に設けることができる。ハードコート膜としては、特に限定されず、前記重合性不飽和基を2個以上有する多官能性モノマー等により得られる、通常のハードコート用樹脂を用いることができるが、前記透明基板とハードコート膜との屈折率が大きく異なると界面で反射が生じるため、両者の屈折率差は極力小さい方が好ましい。ハードコート膜の膜厚は1～10 μ m、特に3～5 μ mが好ましい。ハードコート膜の形成方法は特に限定されず、通常行われる塗布方法、例えばロールコート法、グラビアコート法、ディップコート法、スピンコート法等により透明基板等の基材に塗布し、乾燥後、エネルギー線又は熱等を用いる通常の硬化方法で形成する方法等が用いられる。

本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、複数の(メタ)アクリロイル基を有するので、架橋重合により硬化させた際に三

次元網目構造を呈し、表面硬度が高く耐擦傷性、耐摩耗性、耐熱性、耐候性等に優れた硬化被膜が得られる。また水酸基を有するジエステルA及びトリエステルAは、硬化被膜の密着力を良好にしうる。得られる硬化物は高い光透過性と低屈折率を有している上に密着性にも優れ、反射防止膜、光ファイバーのクラッド材料等の耐摩耗性、密着性等を要求される低屈折率樹脂の材料として有用である。

本発明の単量体組成物は、前記特定の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを有するので、その重合硬化物は、低屈折率と(メタ)アクリレートの硬さとの両方の特徴を合わせ持ち、基材等にコーティングして重合硬化させることにより膜状に形成でき、本発明の低屈折率材料等とすることができる。この低屈折率材料は、低屈折率と(メタ)アクリレートに基づく硬さとの両方の特徴を合わせ持ち、低屈折率と高い表面硬度とを示すと共に、水酸基を有するジエステルA又はトリエステルAの使用により、他の物質への密着力を更に向上させることができる。

本発明の減反射フィルムは、前記低屈折率材料の層を備えるので、低屈折率、高い表面硬度及び高い密着力を併せ持ち、各種用途に応用できる。即ち、本発明の単量体組成物を用いることによって、従来のフッ化マグネシウムの蒸着法に比べて、低コストで大面積化した低屈折率材料の層を備えた減反射フィルムを連続的に効率良く得ることができる。

実施例

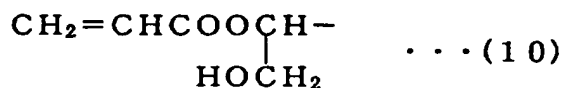
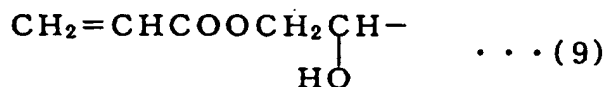
以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1-1

攪拌機、冷却管、ガス導入管を備えた反応器に、1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン314.2 g (1 m o l)、アクリル酸216.2 g (3 m o l)、テトラエチルアンモニウムブロマイド4.4 g、tert-ブチルカテコール0.44 gを仕込み、油浴中で徐々に加熱して95~100℃とし、同温度で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液を500 m lのクロロホルムに溶解し、10%炭酸ナトリウム水溶液で3回、飽和食塩水で3回洗浄した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶を更に酢酸エチル/n-ヘキサン混合溶媒(体積比1:2)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィにより精製することで生成物A 417.1 g (0.91 m o l)を得た。生成物Aは次の式(8)に示す構造を有する化合物であった。



式中の2つのXは同一又は異なる基で、下記式(9)で表される基である X^1 、又は下記式(10)で表される基である X^2 である。生成物Aは3種類の異性体、即ち2つの X^1 を持つもの、2つの X^2 を持つもの、及び X^1 と X^2 とを1つずつ持つものの混合物であった。



以下に得られた化合物の 1H -NMR、 ^{19}F -NMR及びExact MSの結果を示す。

1H -NMR(δ (ppm)CDCl₃/TMS)

X^1 : 6.47(dd, 1H); 6.17(dd, 1H); 5.91(dd, 1H); 4.50~4.38(m, 1H); 4.30, 4.20(dABq, 2H); 2.45(d, 1H)

X^2 : 6.42(dd, 1H); 6.14(dd, 1H); 5.86(dd, 1H); 5.4

2 2

8~5.39(m, 1 H); 3.82~3.76(m, 2 H); 2.76(t, 1 H)

強度比より $X^1 : X^2 = 85 : 15$

XCH_2CF_2- : 2.73~2.28(m, 2 H)

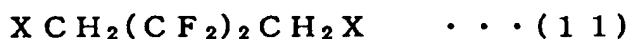
$^{19}F-NMR(\delta(ppm)CDCl_3/CFCl_3)$: -110.20, -120.44

Exact MS: 測定値; 458.0985

理論値; $C_{16}H_{18}F_8O_6$: 458.0976

実施例 1-2

1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン 314.2 g (1mol) の代わりに、1, 2-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロエタン 214.2 g (1mol) を用いた以外は実施例 1-1 と同様にして、下記式(11)に示す構造を有する生成物 B 312.2 g (0.87mol) を得た。



式中 2 個の X は同一又は異なる基で、前記 X^1 又は X^2 である。生成物 B は 3 種類の異性体、即ち 2 つの X^1 を持つもの、2 つの X^2 を持つもの、及び X^1 と X^2 とを 1 つずつ持つものの混合物であった。

以下に得られた化合物の ^1H-NMR 、 $^{19}F-NMR$ 及び Exact MS の結果を示す。

$^1H-NMR(\delta(ppm)CDCl_3/TMS)$

X^1 : 6.46(dd, 1 H); 6.17(dd, 1 H); 5.91(dd, 1 H); 4.50~4.38(m, 1 H); 4.29, 4.19(dABq, 2 H); 2.45(d, 1 H)

X^2 : 6.42(dd, 1 H); 6.14(dd, 1 H); 5.86(dd, 1 H); 5.47~5.39(m, 1 H); 3.81~3.76(m, 2 H); 2.75(t, 1 H)

強度比より $X^1 : X^2 = 85 : 15$

XCH_2CF_2- : 2.72~2.27(m, 2 H)

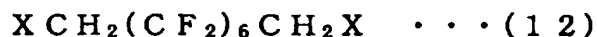
^{19}F -NMR(δ (ppm) $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): -109.62

Exact MS: 測定値; 358.1034

理論値; $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{O}_6$: 358.1039

実施例1-3

1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン 314.2 g (1mol)の代わりに、1, 6-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロヘキサン414.2 g (1mol)を用いた以外は実施例1-1と同様にして、下記式(12)に示す構造を有する生成物C 502.3 g (0.90mol)を得た。



式中2個のXは同一又は異なる基で、前記 X^1 又は X^2 である。生成物Cは3種類の異性体、即ち2つの X^1 を持つもの、2つの X^2 を持つもの、及び X^1 と X^2 とを1つつつ持つものの混合物であった。

以下に得られた化合物の ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR及びExact MSの結果を示す。

^1H -NMR(δ (ppm) CDCl_3/TMS)

X^1 : 6.47(dd, 1H); 6.18(dd, 1H); 5.91(dd, 1H); 4.51~4.38(m, 1H); 4.30, 4.21(dABq, 2H); 2.45(d, 1H)

X^2 : 6.42(dd, 1H); 6.15(dd, 1H); 5.86(dd, 1H); 5.48~5.40(m, 1H); 3.82~3.76(m, 2H); 2.77(t, 1H)

強度比より $\text{X}^1 : \text{X}^2 = 85 : 15$

XCH_2CF_2 -: 2.74~2.28(m, 2H)

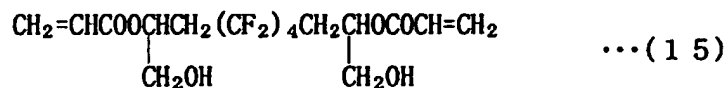
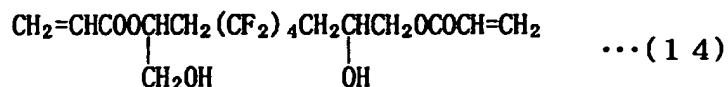
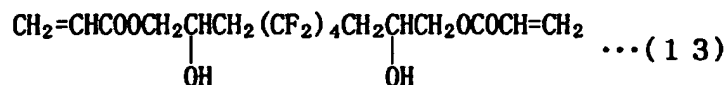
^{19}F -NMR(δ (ppm) $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): -112.42, -121.44, -123.18

Exact MS: 測定値; 558.0917

理論値； $C_{18}H_{18}F_{12}O_6$ ：558.0912

実施例 2-1

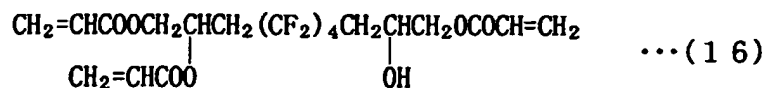
攪拌機、冷却管及びガス導入管を備えた反応器に、1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン314.2 g (1mol)、アクリル酸216.2 g (3mol)、テトラエチルアンモニウムブロマイド4.4 g 及びtert-ブチルカテコール0.44 g を仕込み、油浴中で徐々に加熱して95~100℃とし、同温度で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液をクロロホルム500 ml に溶解し、10%炭酸ナトリウム水溶液で3回、飽和食塩水で3回洗浄した。得られたクロロホルム溶液には、下記式(13)、(14)及び(15)に示す構造を有する化合物が存在しているものと考えられる。



攪拌機、温度計、ガス導入管及び滴下ロートを備えた5リットル反応器に上記クロロホルム溶液及びトリエチルアミン152 g (1.5mol) を仕込み、氷冷下でアクリル酸クロリド136 g (1.5mol) をクロロホルム150 ml に溶解して、滴下ロートから反応液の温度が5℃を超えないよう滴下した。滴下終了後氷冷のまま2時間攪拌した後、30 ml のメタノールを添加し、さらに10分間攪拌した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶をさらに酢酸エチル/n-ヘキサン混合溶媒(体積比1:4)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに溶媒を減圧留去することで目的生成物D 102.5 g (0.2

0mol)を得た。生成物Dは、下記式(16)で示される生成物D¹及び式(17)で示される生成物D²の混合物であった。¹H-NMRの強度比より生成物D¹:生成物D²は85:15であった。以下に得られた化合物の¹H-NMR、¹⁹F-NMR及びExact MSの結果を示す。

(生成物D¹)



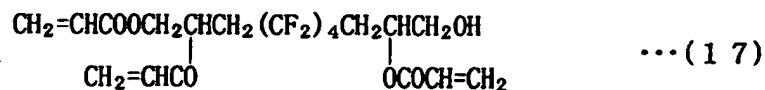
¹H-NMR(δ(ppm)CDCl₃/TMS): 6.47(dd, 1H); 6.44(dd, 1H); 6.44(dd, 1H); 6.17(dd, 1H); 6.15(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 5.91(dd, 1H); 5.91(dd, 1H); 5.87(dd, 1H); 5.64~5.60(m, 1H); 4.50~4.38(m, 1H); 4.42, 4.27(dABq, 2H); 4.30, 4.20(dABq, 2H); 2.73~2.28(m, 4H); 2.45(d, 1H)

¹⁹F-NMR(δ(ppm)CDCl₃/CFCl₃): -110.20, -120.44

Exact MS: 測定値; 512.1399

理論値; C₁₉H₂₀F₈O₇: 512.1395

(生成物D²)



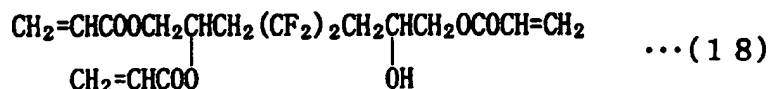
¹H-NMR(δ(ppm)CDCl₃/TMS): 6.44(dd, 1H); 6.44(dd, 1H); 6.42(dd, 1H); 6.15(dd, 1H); 6.14(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 5.91(dd, 1H); 5.87(dd, 1H); 5.86(dd, 1H); 5.64~5.60(m, 1H); 5.48~5.39(m, 1H); 4.42, 4.27(dABq, 2H); 3.82~3.76(m, 2H); 2.76(t, 1H);

2.73~2.28(m, 4 H)

実施例 2-2

1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン 314.2 g (1mol)の代わりに、1, 2-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロエタン214.2 g (1mol)を用いた以外は実施例 2-1と同様にして生成物 E 78.3 g (0.19mol)を得た。生成物 E は、下記式(18)で示される生成物 E¹及び式(19)で示される生成物 E²の混合物であった。¹H-NMRの強度比より生成物 E¹:生成物 E²は 85:15であった。以下に得られた生成物の¹H-NMR、¹⁹F-NMR及びExact MSの結果を示す。

(生成物 E¹)



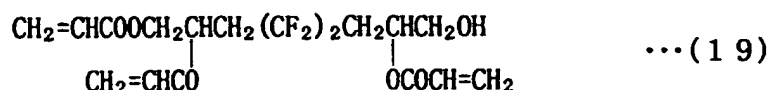
¹H-NMR(δ(ppm)CDCl₃/TMS): 6.46(dd, 1H); 6.44(dd, 1H); 6.42(dd, 1H); 6.17(dd, 1H); 6.14(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 5.91(dd, 1H); 5.91(dd, 1H); 5.87(dd, 1H); 5.64~5.60(m, 1H); 4.50~4.38(m, 1H); 4.42, 4.27(dABq, 2H); 4.29, 4.19(dABq, 2H); 2.72~2.28(m, 4H); 2.45(d, 1H)

¹⁹F-NMR(δ(ppm)CDCl₃/CFCl₃): -109.62

Exact MS: 測定値; 412.1154

理論値; C₁₇H₂₀F₄O₇: 412.1145

(生成物 E²)



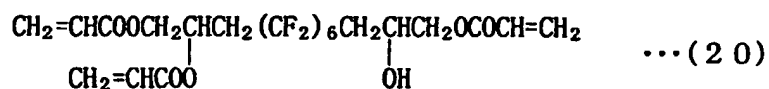
27

$^1\text{H-NMR}$ (δ (ppm) CDCl_3/TMS): 6.44 (dd, 1H); 6.44 (dd, 1H); 6.42 (dd, 1H); 6.14 (dd, 1H); 6.14 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.91 (dd, 1H); 5.87 (dd, 1H); 5.86 (dd, 1H); 5.64~5.60 (m, 1H); 5.48~5.39 (m, 1H); 4.42, 4.27 (dABq, 2H); 3.81~3.76 (m, 2H); 1.75 (t, 2H); 2.72~2.27 (m, 4H)

実施例 2-3

1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン 314.2 g (1mol) の代わりに、1, 6-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロヘキサン 414.2 g (1mol) を用いた以外は実施例 2-1 と同様にして、生成物 F 128.6 g (0.21mol) を得た。生成物 F は、下記式(20)で示される生成物 F^1 及び式(21)で示される生成物 F^2 の混合物であった。 $^1\text{H-NMR}$ の強度比より生成物 E^1 : 生成物 E^2 は 85:15 であった。以下に得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及び Exact MS の結果を示す。

(生成物 F^1)

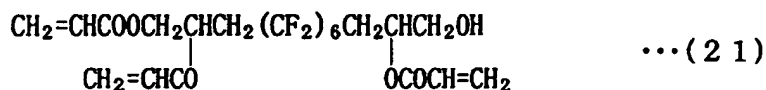


$^1\text{H-NMR}$ (δ (ppm) CDCl_3/TMS): 6.47 (dd, 1H); 6.44 (dd, 1H); 6.44 (dd, 1H); 6.18 (dd, 1H); 6.15 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.91 (dd, 1H); 5.91 (dd, 1H); 5.87 (dd, 1H); 5.64~5.60 (m, 1H); 4.51~4.38 (m, 1H); 4.42, 4.27 (dABq, 2H); 4.30, 4.21 (dABq, 2H); 2.74~2.28 (m, 4H); 2.45 (d, 1H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (δ (ppm) $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): -112.42, -121.44,

-123.18

Exact MS: 測定値; 612.1011

理論値; C₂₁H₂₀F₁₂O₇: 612.1017(生成物 F²)

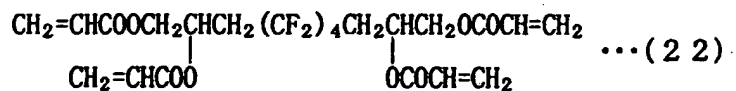
¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃/TMS): 6.44 (dd, 1H);
 6.44 (dd, 1H); 6.42 (dd, 1H); 6.15 (dd, 1H); 6.14 (dd,
 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.91 (dd, 1H); 5.87 (dd, 1H);
 ; 5.86 (dd, 1H); 5.64~5.60 (m, 1H); 5.48~5.40 (m, 1H);
 4.42, 4.27 (dABq, 2H); 3.82~3.76 (m, 2H); 2.77 (t, 1
 H); 2.74~2.28 (m, 4H)

実施例 3-1

攪拌機、冷却管及びガス導入管を備えた反応器に、1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン314.2 g (1mol)、アクリル酸216.2 g (3mol)、テトラエチルアンモニウムブロマイド4.4 g、tert-ブチルカテコール0.44 g を仕込み、油浴中で徐々に加熱して95~100℃とし、同温度で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液をクロロホルム500 ml に溶解し、10%炭酸ナトリウム水溶液で3回、飽和食塩水で3回洗浄した。得られたクロロホルム溶液には、前記式(13)、(14)及び(15)で示される構造を有する化合物が存在していると考えられる。

攪拌機、温度計、ガス導入管及び滴下ロートを備えた5リットル反応器に、上記クロロホルム溶液及びトリエチルアミン607.2 g を仕込み、氷冷下でアクリル酸クロリド362 g (4mol) をクロロホルム300

m l に溶解して、滴下ロートから反応液の温度が5℃を超えないよう滴下した。滴下終了後氷冷のまま2時間攪拌した後、80 m l のメタノールを添加し、さらに10分間攪拌した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶をさらに酢酸エチル／n-ヘキサン混合溶媒(体積比1:4)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに溶媒を減圧留去することで、下記式(22)に示す構造を有する生成物G(テトラアクリル酸-4,4,5,5,6,6,7,7-オクタフルオロデカン-1,2,9,10-テトラオール)134.6 g (0.24 m o l)を得た。



以下に得られた化合物の ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR及びExact MSの結果を示す。

^1H -NMR(δ (ppm)CDCl₃/TMS): 6.44(dd, 1H); 6.44(dd, 1H); 6.15(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 5.91(dd, 1H); 5.87(dd, 1H); 5.64~5.60(m, 1H); 4.42, 4.27(dABq, 2H); 2.63~2.50(m, 1H)

^{19}F -NMR(δ (ppm)CDCl₃/CFCl₃): -110.21, -120.44

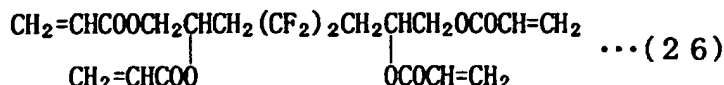
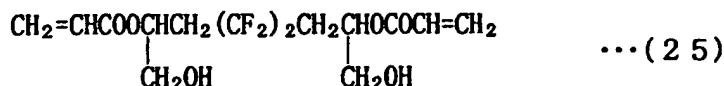
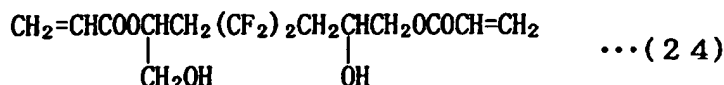
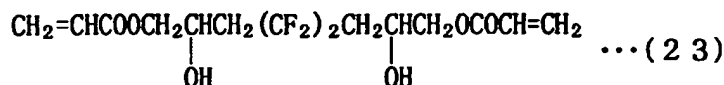
Exact MS: 測定値; 566.1195

理論値; C₂₂H₂₂F₈O₈: 566.1187

実施例3-2

1,4-ビス(2',3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン314.2 g (1 m o l)の代わりに、1,2-ビス(2',3'-エポキシプロピル)ペルフルオロエタン214.2 g (1 m o l)を用いた以外は実施例3-1と同様にして、下記式(23)、(24)及び(25)に示す化合

物を経て、下記式(26)で示される生成物H(テトラアクリル酸-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタン-1, 2, 7, 8-テトラオール)105.4 g (0.22 mol)を得た。



以下に得られた化合物の ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR及びExact MSの結果を示す。

^1H -NMR (δ (ppm) CDCl_3/TMS): 6.45 (dd, 1H); 6.44 (dd, 1H); 6.16 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.92 (dd, 1H); 5.87 (dd, 1H); 5.65~5.61 (m, 1H); 4.42, 4.28 (dABq, 2H); 2.63~2.51 (m, 1H)

^{19}F -NMR (δ (ppm) $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): -109.63

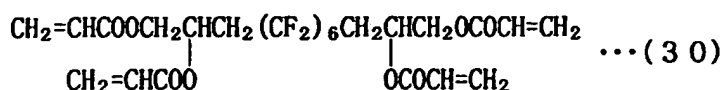
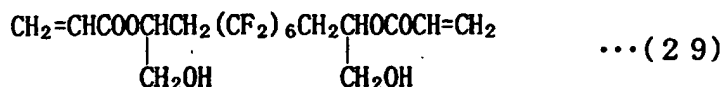
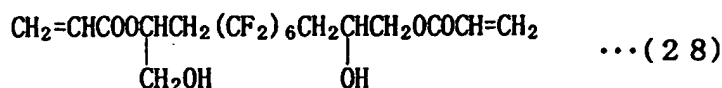
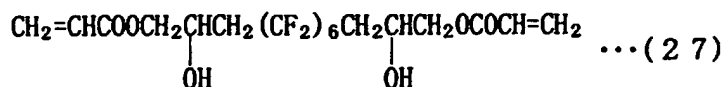
Exact MS: 測定値; 466.1244

理論値; $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_4\text{O}_8$: 466.1251

実施例3-3

1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロブタン 314.2 g (1mol)の代わりに、1, 6-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)ペルフルオロヘキサン414.2 g (1mol)を用いた以外は実施例3-1と同様にして、下記式(27)、(28)及び(29)に示す化合物を経て、下記式(30)で示される生成物I(テトラアクリル酸-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロ

ドデカン-1, 2, 11, 12-テトラオール) 159.9 g (0.24 mol) を得た。



以下に得られた化合物の ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR及びExact MSの結果を示す。

^1H -NMR (δ (ppm) CDCl_3/TMS): 6.44 (dd, 1H); 6.43 (dd, 1H); 6.15 (dd, 1H); 6.10 (dd, 1H); 5.91 (dd, 1H); 5.86 (dd, 1H); 5.64~5.59 (m, 1H); 4.41, 4.27 (d ABq, 2H); 2.63~2.49 (m, 1H)

^{19}F -NMR (δ (ppm) $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): -112.41, -121.44, -123.16

Exact MS: 測定値; 666.1114

理論値; $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{O}_8$: 666.1123

製造例 1

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日立化成社製)45重量部、ポリエチレングリコールジアクリレート(商品名「A-400」、新中村化学社製)30重量部、硬化開始剤として「イルガキュア184」(商品名、チバガイギー社製)4重量部、溶媒としてイソプロピルアルコール20重量部を混合し、マイクログラビアコーター(康井精機社製)を用いてPETフィルム上に膜厚が5 μm になるように塗布した。紫外線照射器

(岩崎電気社製)により $800\text{ m J} / \text{c m}^2$ の紫外線を照射し硬化を行ってハードコート膜を形成しハードコート膜形成PETフィルム(以下HC-PETと略す)を作製した。

製造例 2

製造例 1 と同様にハードコート膜をTACフィルム上に形成しハードコート膜形成TACフィルム(以下HC-TACと略す)を作製した。次に30%酸化亜鉛微粒子トルエン分散液(商品名「ZN-300」、住友大阪セメント社製)240重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(以下T MPTAと略す)28重量部、硬化開始剤として「DAROCUR1116」(商品名、メルク社製、アセトフェノン系化合物)(以下単に「DAROCUR1116」と略す)1重量部、溶媒としてトルエン1900重量部を混合し塗液を調製した。次いでこの塗液を、ディップコート法(引き上げ速度 $100\text{ mm} / \text{分}$)でHC-TACに塗布した。紫外線照射器により $1000\text{ m J} / \text{c m}^2$ の紫外線を照射し硬化を行って高屈折率材料の層が形成された高屈折率材料層形成TACフィルム(以下HR-TAC-Aと略す)を作製した。

製造例 3

ディップコート法を引き上げ速度 $130\text{ mm} / \text{分}$ で行った以外は、製造例 2 と同様に高屈折率材料層形成TACフィルム(以下、HR-TAC-Bと略す)を作製した。

実施例 4-1 及び 4-2

実施例 1-1 で合成した生成物 A とテトラメチロールメタンテトラアクリレート(以下TMMTAと略す)とを表 1 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれにトルエン1900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、ディップコート法(引き上げ速度 $90\text{ mm} / \text{分}$)で製造例 1 で作製したHC-PET上に、各溶液を塗布した。電

子線照射器(岩崎電気社製)により加速器電圧125 k V、ビーム電流35 m Aで吸収線量15Mradの電子線を照射し、コーティングされた単量体組成物の硬化を行って低屈折率材料の層が形成された減反射PETフィルムを作製した。評価試験として、得られたフィルムについて以下の(ア)分光反射率、(イ)耐擦傷性及び(ウ)密着性を、また得られた塗液については以下の(エ)低屈折率材料の屈折率の測定を行った。

(ア)分光反射率

5° 正反射測定装置を備えたUVスペクトル(日本分光社製、商品名「U-best 35」)により測定した。但し、塗布面を測定面とし裏面は反射を遮るためサンドペーパーで荒らして測定した。結果をFig. 1 及びFig. 2 に示す。また最小反射率を表1 に示す。

(イ)耐擦傷性

番手0000のスチールウール硬度(SW硬度)を測定することによって、以下の評価基準によって評価した。結果を表1 に示す。

A：強くこすっても傷が付かない、B：強くこするとわずかに傷が付く、C：軽くこするとわずかに傷が付く、D：軽くこすっても著しく傷が付く。

(ウ)密着性

基盤目剥離試験をJIS K 5400に従って行った。結果を表1 に示す。

(エ)低屈折率材料の屈折率

塗液を、乾燥後の厚さが500 μ mになるようガラス上に塗布し、電子線照射器により加速電圧175 k V、ビーム電流5 m Aで吸収線量5Mradの電子線を照射、硬化し、得られた膜をガラスから剥離し、アッベ屈折計(アタゴ株式会社製)を用いて屈折率を測定した。結果を表1 に示す。

実施例 4-3 及び 4-4

実施例 1-2 で合成した生成物 B、ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタデカフルオロノニルエチレングリコール(以下 F₁₇EDA と略す)、及び TMMTA を表 1 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン1900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、ディップコート法(引き上げ速度90mm/分)で製造例 1 で作製した HC-PET 上に各塗液を塗布した。電子線照射器(岩崎電気社製)により加速器電圧125 kV、ビーム電流35 mA で吸収線量15 Mrad の電子線を照射し、コーティングされた単量体組成物の硬化を行って低屈折率材料の層が形成された減反射 PET フィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例 4-1 及び 4-2 と同様に評価試験の測定を行った。結果を Fig. 3、Fig. 4 及び表 1 に示す。

実施例 4-5 及び 4-6

実施例 1-1 で合成した生成物 A、実施例 3-1 で合成した生成物 G、「XBA-ST シリカゲル」(商品名、日産化学社製、コロイダルシリカ30%：キシレン45%：n-ブタノール25%)及び DAROCUR1116 を表 1 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン1900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、ディップコート法(引き上げ速度90mm/分)で製造例 2 で作製した HR-TAC-A 上に各塗液を塗布した。紫外線照射器により1000 mJ/cm² の紫外線を3回照射し、コーティングされた単量体組成物の硬化を行って低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射 TAC フィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて実施例 4-1 及び 4-2 と同様に評価試験の測定を行った。結果を Fig. 5、Fig.

6 及び表 1 に示す。

実施例 4-7 及び 4-8

製造例 2 で作製した HR-TAC-A の代わりに、製造例 3 で作製した HR-TAC-B を用いた以外は実施例 4-5 及び 4-6 と同様に低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射 TAC フィルムを作製した。但し、ディップコート法は引き上げ速度 70 mm/分で行った。得られた塗液及び減反射フィルムについて実施例 4-1 及び 4-2 と同様に評価試験の測定を行った。結果を Fig. 7、Fig. 8 及び表 1 に示す。

比較例 1 及び 2

製造例 1 及び 2 で作製した HC-PET 及び HC-TAC の分光反射率、最小反射率及び耐擦傷性を、実施例 4-1 及び 4-2 と同様に測定した。結果を Fig. 9、Fig. 10 及び表 1 に示す。

比較例 3

F₁₇EDA と TMMTA とを表 1 に示す配合割合で混合し、溶媒としてトルエン 1900 重量部を混合し塗液を調製した。次いでディップコート法(引き上げ速度 90 mm/分)で製造例 1 で作製した HC-PET 上に各塗液を塗布した。電子線照射器(岩崎電気社製)により加速器電圧 125 kV、ビーム電流 35 mA で吸収線量 15 Mrad の電子線を照射し、塗液の硬化を行って低屈折率材料の層が形成された減反射 PET フィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例 4-1 及び 4-2 と同様に評価試験の測定を行った。結果を Fig. 11 及び表 1 に示す。

比較例 4

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート(以下 F₁₇A と略す)と TMMTA とを重量比で 70:30、50:50 及び 30:70 の配合割合で混合したが相溶せず白濁した。

表1～3中XBA-STは、「XBA-STシリカゾル」(コロイダルシリカ30% : キシレン45% : n-ブタノール25%、日産化学社製、商品名)を、D.1116は、「DAROCUR1116」商品名、メルク社製、(1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン)を示す。

表1

	基板 フィルム	OH含有含フッ素 二官能単量体A生成物		含フッ素単量体 四官能生成物B		多官能 単量体TMTA		無機 微粒子XBA-ST	硬化 開始剤D.1116	最小 反射率	密着性	SW 硬度	屈折率
		重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部						
実施例4-1	HC-PET	80	—	—	—	20	—	—	—	1.5	100/100	C	1.448
実施例4-2	HC-PET	40	—	—	—	60	—	—	—	2.0	100/100	B	1.477
実施例4-3	HC-PET	—	40	—	—	20	—	—	—	1.5	100/100	C	1.445
実施例4-4	HC-PET	—	60	—	—	40	—	—	—	2.0	100/100	B	1.476
実施例4-5	HR-TAC-A	50	—	35	—	—	—	50	1	0.5	100/100	B	1.444
実施例4-6	HR-TAC-A	10	—	45	—	—	—	150	1	0.6	100/100	A	1.470
実施例4-7	HR-TAC-B	50	—	35	—	—	—	50	1	0.7	100/100	B	1.443
実施例4-8	HR-TAC-B	10	—	45	—	—	—	150	1	0.9	100/100	A	1.470
比較例1	HC-PET	—	—	—	—	—	—	—	—	2.4	—	A	—
比較例2	HC-TAC	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0	—	A	—
比較例3	HC-PET	—	—	—	—	70	30	—	—	1.1	30/100	D	1.421

実施例 5-1 及び 5-2

実施例 2-1 で合成した生成物 D と TMMTA とを表 2 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれにトルエン 1900 重量部を混合し 2 種類の塗液を調製した。次いで、実施例 4-1 及び 4-2 と同様に低屈折率材料の層が形成された減反射 PET フィルムを作製し、各評価試験の測定を行った。結果を Fig. 12、13 及び表 2 に示す。

実施例 5-3 及び 5-4

実施例 2-2 で合成した生成物 E、F₁₇EDA 及び TMMTA を表 2 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン 1900 重量部を混合し 2 種類の塗液を調製した。次いで、実施例 4-3 及び 4-4 と同様に低屈折率材料の層が形成された減反射 PET フィルムを作製し、各評価試験の測定を行った。結果を Fig. 14、15 及び表 2 に示す。

実施例 5-5 及び 5-6

実施例 2-1 で合成した生成物 D、実施例 3-1 で合成した生成物 G、「XBA-ST シリカゲル」(商品名、日産化学社製、コロイダルシリカ 30% : キシレン 45% : n-ブタノール 25%) 及び DAROCUR 1116 を表 2 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン 1900 重量部を混合し 2 種類の塗液を調製した。次いで、実施例 4-5 及び 4-6 と同様に低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射 TAC フィルムを作製し、各評価試験の測定を行った。結果を Fig. 16、17 及び表 2 に示す。

実施例 5-7 及び 5-8

製造例 2 で作製した HR-TAC-A の代わりに、製造例 3 で作製した HR-TAC-B を用いた以外は実施例 5-5 及び 5-6 と同様に低屈折率材料及

び高屈折率材料の層が積層された減反射TACフィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、各評価試験の測定を行った。結果をFig. 18、19及び表2に示す。

表2

	基板 フィルム	OH含有含フッ 素三官能単量体		含フッ素単量体		多官能 単量体	無機 微粒子		硬化 開始剤	最小 反射率	密着性	SW 硬度	屈折率
		生成物D 重量部	生成物E 重量部	四官能 生成物G 重量部	二官能 F ₁₇ EDA 重量部	TMTA 重量部	XBA-ST 重量部	D.1116 重量部					
実施例5-1	HC-PET	90	—	—	—	10	—	—	—	1.5	100/100	C	1.449
実施例5-2	HC-PET	40	—	—	—	60	—	—	—	2.0	100/100	B	1.474
実施例5-3	HC-PET	—	40	—	40	20	—	—	—	1.5	100/100	C	1.444
実施例5-4	HC-PET	—	80	—	—	20	—	—	—	2.0	100/100	B	1.477
実施例5-5	HR-TAC-A	55	—	—	15	—	100	1	1	0.5	100/100	B	1.445
実施例5-6	HR-TAC-A	10	—	45	—	—	150	1	1	0.6	100/100	A	1.471
実施例5-7	HR-TAC-B	50	—	—	15	—	100	1	1	0.7	100/100	B	1.445
実施例5-8	HR-TAC-B	10	—	45	—	—	150	1	1	0.9	100/100	A	1.471

実施例 6-1 及び 6-2

実施例 3-1 で合成した生成物 G と TMTA とを表 3 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれにトルエン 1900 重量部を混合し 2 種類の塗液を調製した。次いで実施例 4-1 及び 4-2 と同様に低屈折率材料の層が形成された減反射 PET フィルムを作製し、前記 (ア) 分光反射率及び (イ) 耐擦傷性の評価と、得られた塗液について (エ) 屈折率の測定を行った。結果を Fig. 20、21 及び表 3 に示す。

実施例 6-3 及び 6-4

実施例 3-1 で合成した生成物 G と F₁₇A とを表 3 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン 1900 重量部を混合し 2 種類の塗液を調製した。次いで実施例 4-3 及び 4-4 と同様に低屈折率材料の層が形成された減反射 PET フィルムを作製し、実施例 6-1 及び 6-2 と同様な評価試験を行った。結果を Fig. 22、23 及び表 3 に示す。

実施例 6-5 及び 6-6

実施例 3-1 で合成した生成物 G、F₁₇EDA 及び DAROCUR1116 を表 3 に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン 1900 重量部を混合し 2 種類の塗液を調製した。次いで実施例 4-5 及び 4-6 と同様に低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射 TAC フィルムを作製し、実施例 6-1 及び 6-2 と同様な評価試験を行った。結果を Fig. 24、25 及び表 3 に示す。

実施例 6-7 及び 6-8

実施例 6-5 及び 6-6 に準じて、製造例 2 で作製した HR-TAC-A の代わりに、製造例 3 で作製した HR-TAC-B 上に低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射 TAC フィルムを作製した。得られた塗

液及び減反射フィルムについて、実施例6-1及び6-2と同様な評価試験を行った。結果をFig. 26、27及び表3に示す。

実施例6-9及び6-10

実施例3-1で合成した生成物G、TMPTA、「XBA-ST シリカゾル」(商品名、日産化学社製、コロイダルシリカ30%：キシレン45%：n-ブタノール25%)及びDAROCUR1116を表3に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン1900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いでディップコート法(引き上げ速度90mm/分)で製造例2で作製したHR-TAC-Aに塗布した。紫外線照射器により1000mJ/cm²の紫外線を3回照射し硬化を行って低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射TACフィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例6-1及び6-2と同様な評価試験を行った。結果をFig. 28、29及び表3に示す。

実施例6-11～6-14

実施例3-2で合成した生成物H、F₁₇A、TMMTA又はF₁₇EDAを表3に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン1900重量部を混合し4種類の塗液を調製した。次いでディップコート法(引き上げ速度90mm/分)で製造例1で作製したHC-PET上に各塗液を塗布した。電子線照射器により加速器電圧125kV、ビーム電流35mAで吸収線量15Mradの電子線を照射し、硬化を行って低屈折率材料がコーティングされた減反射PETフィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例6-1及び6-2と同様な評価試験を行った。結果をFig. 30～33及び表3に示す。

比較例 5

F₁₇A 100重量部、溶媒としてトルエン1900重量部を混合し塗液を調製した。次いで比較例3と同様に減反射PETフィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例6-1及び6-2と同様な評価試験を行った。結果をFig. 34及び表3に示す。

比較例 6 及び 7

F₁₇EDA又はTMMTAと、DAROCUR1116とを表3に示す配合割合で混合しそれぞれに溶媒としてトルエン1900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いでディップコート法(引き上げ速度90mm/分)で製造例2で作製したHR-TAC-A上に各塗液を塗布した。紫外線照射器により1000mJ/cm²の紫外線を3回照射し硬化を行って低屈折率材料の層が形成された減反射フィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例6-1及び6-2と同様な評価試験を行った。結果をFig. 35及び表3に示す。

(以下余白)

表 3

	基 板 フイルム	含フッ素 四官能生成物G 重量部		含フッ素 二官能 F ₁₇ A 重量部		多官能単量体 TMMTA 重量部		無機 微粒子 XBA-ST 重量部	硬化 開始剤 D-1116 重量部	最小 反射率	SW 硬度	屈折率
		生成物G 重量部	生成物H 重量部	重量部	重量部	重量部	重量部					
実施例6-1	HC-PET	70	—	—	—	30	—	—	—	1.7	B	1.462
実施例6-2	HC-PET	50	—	—	—	50	—	—	—	1.9	A	1.475
実施例6-3	HC-PET	90	—	10	—	—	—	—	—	1.4	C	1.440
実施例6-4	HC-PET	70	—	30	—	—	—	—	—	1.1	C	1.419
実施例6-5	HR-TAC-A	70	—	—	30	—	—	—	1	0.4	B	1.430
実施例6-6	HR-TAC-A	50	—	—	50	—	—	—	1	0.3	C	1.420
実施例6-7	HR-TAC-B	70	—	—	30	—	—	—	1	0.6	B	1.430
実施例6-8	HR-TAC-B	50	—	—	50	—	—	—	1	0.5	C	1.420
実施例6-9	HR-TAC-A	34	—	—	—	—	30	120	1	0.6	A	1.467
実施例6-10	HR-TAC-A	26	—	—	—	—	50	80	1	0.7	A	1.475
実施例6-11	HC-PET	—	90	—	10	—	—	—	—	1.8	B	1.465
実施例6-12	HC-PET	—	80	—	—	20	—	—	—	2.0	A	1.482
実施例6-13	HC-PET	—	70	30	—	—	—	—	—	1.5	C	1.441
実施例6-14	HC-PET	—	60	40	—	—	—	—	—	1.2	C	1.430
比較例5	HC-PET	—	—	100	—	—	—	—	—	0.4	D	1.368
比較例6	HR-TAC-A	—	—	—	—	100	—	—	1	1.0	A	1.507
比較例7	HR-TAC-A	—	—	—	100	—	—	—	1	0.3	D	1.385

請求の範囲

1) 下記式(1)で表される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル。



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なる基であつて、水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、且つ R^1 及び R^2 の少なくとも一方及び R^3 及び R^4 の少なくとも一方は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。 R は、フッ素原子を2以上有する炭素数2～12のフルオロアルキレン基を表す。)

2) 含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルが、式(1)中、 R^1 及び R^2 の一方がアクリロイル基又はメタクリロイル基、他方が水素原子を表し、 R^3 及び R^4 の一方がアクリロイル基又はメタクリロイル基、他方が水素原子を表す、含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステル、式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち1個は水素原子を、残る3個はアクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素三官能(メタ)アクリル酸エステル、及び式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が同一又は異なる基であり、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素四官能(メタ)アクリル酸エステルからなる群より選択される請求の範囲1に記載の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル。

3) 請求の範囲1に記載の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを5～100重量%含有する含フッ素単量体組成物。

4) 含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルが、式(1)中、 R^1 及び R^2 の一方がアクリロイル基又はメタクリロイル基、他方が水素原子を表し、 R^3 及び R^4 の一方がアクリロイル基又はメタクリロイ

ル基、他方が水素原子を表す、含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステル、式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち1個は水素原子を、残る3個はアクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素三官能(メタ)アクリル酸エステル、式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が同一又は異なる基であり、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素四官能(メタ)アクリル酸エステル及びこれらの混合物からなる群より選択される請求の範囲2に記載の組成物。

- 5) 熱硬化性単量体、エネルギー線硬化性単量体、単官能(メタ)アクリル酸エステル、他の含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステル、無機微粒子及びこれらの混合物からなる群より選択される材料を更に含む請求の範囲2に記載の組成物。
- 6) 請求の範囲3に記載の単量体組成物を重合硬化させる工程を含む方法によって得られた、屈折率1.49以下の低屈折率材料。
- 7) 透明基板と、請求の範囲6に記載の低屈折率材料の層とを備えた減反射フィルム。
- 8) 透明基板と、請求の範囲6に記載の低屈折率材料の層との間に少なくとも1層以上の材料層を備えた請求の範囲7に記載の減反射フィルム。
- 9) 材料層が、屈折率1.55以上の高屈折率材料の層である請求の範囲8に記載の減反射フィルム。
- 10) 耐擦傷性を向上させるハードコート膜を備えた請求の範囲7に記載の減反射フィルム。

Fig. 1

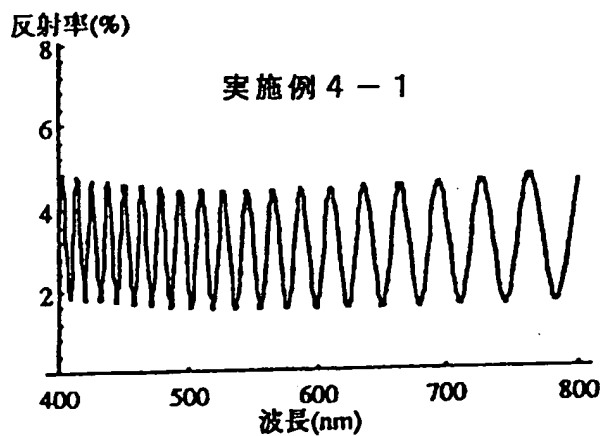


Fig. 2

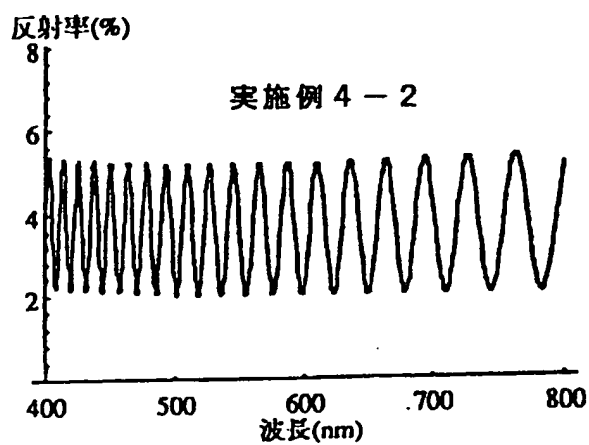


Fig. 3

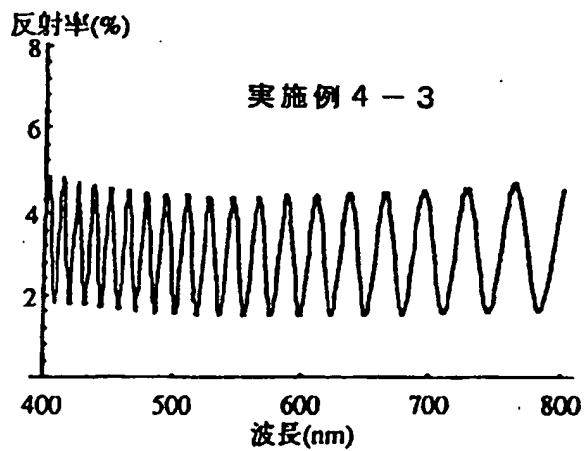


Fig. 4

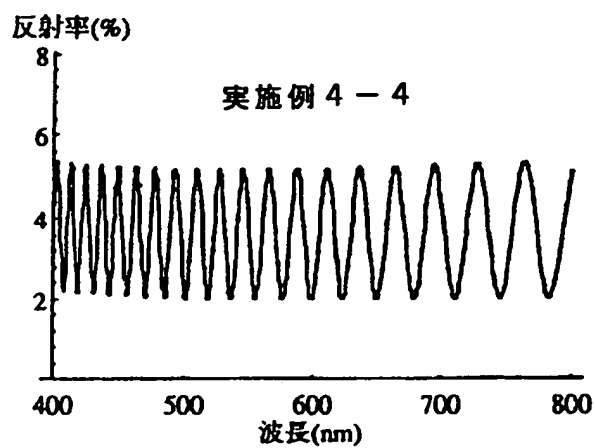


Fig. 5

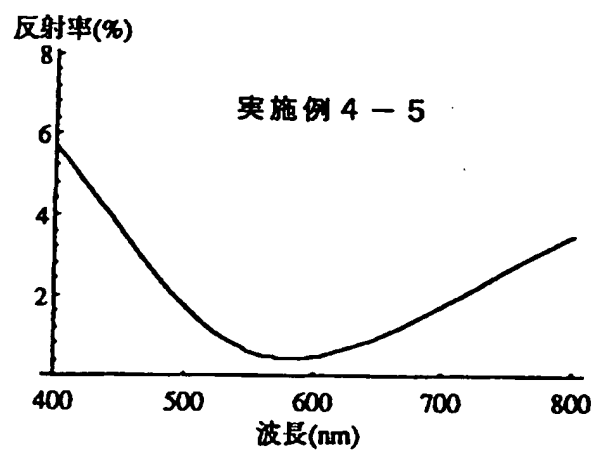
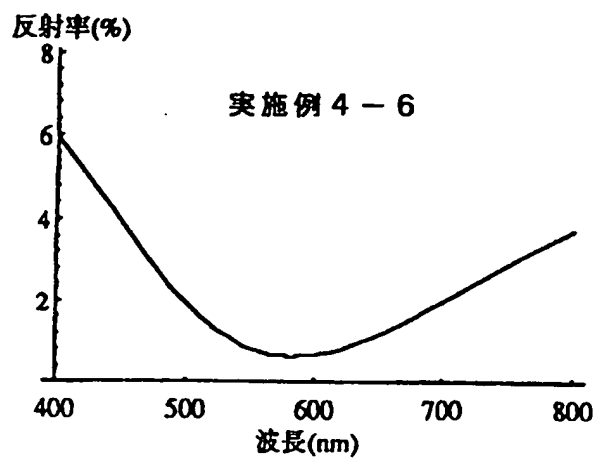


Fig. 6



3/
12

Fig. 7

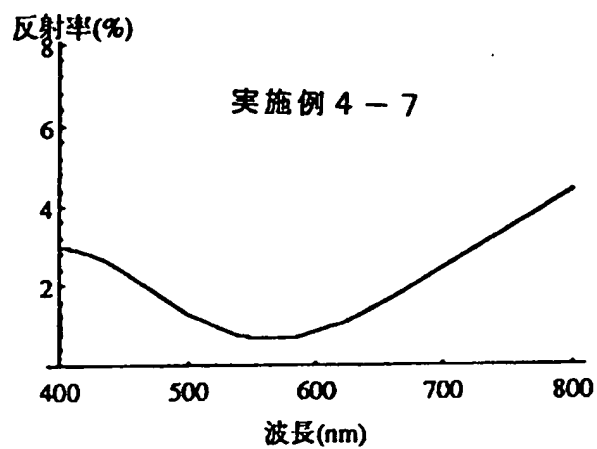


Fig. 8

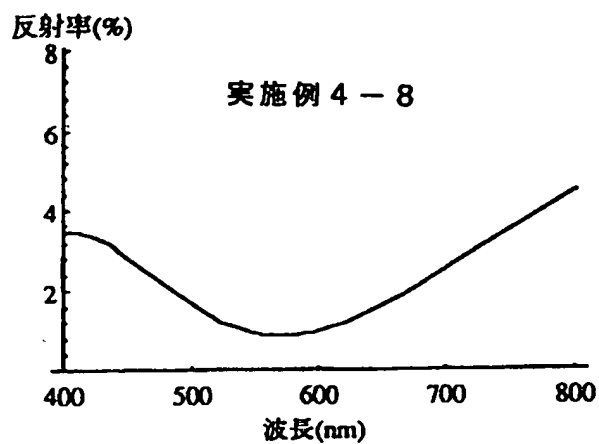
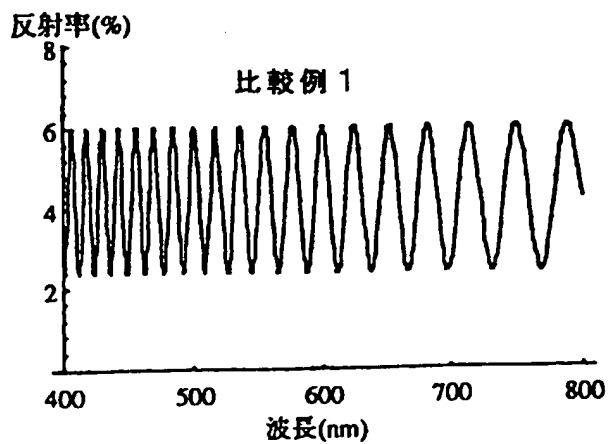
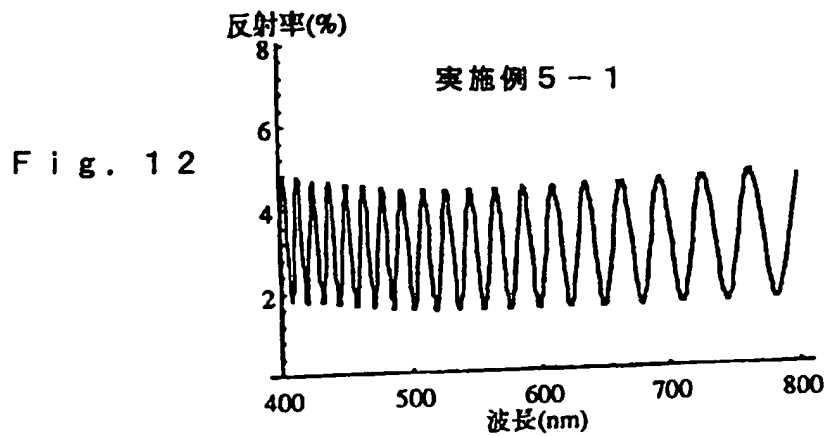
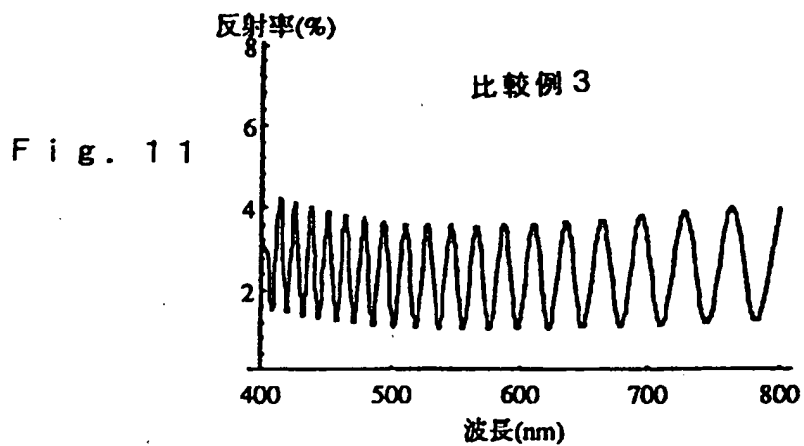
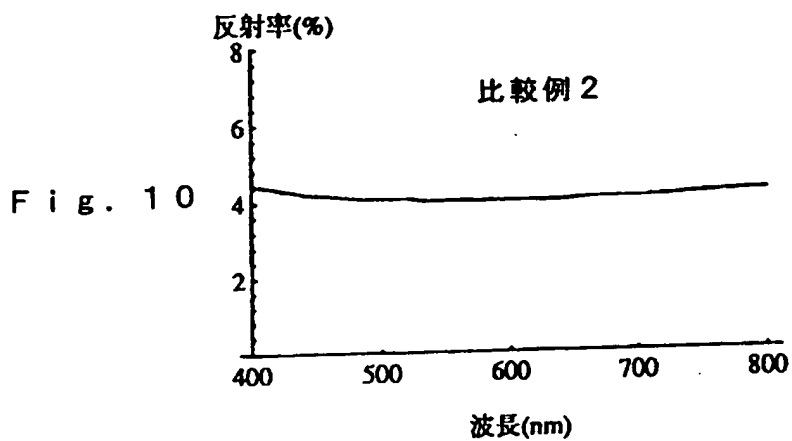


Fig. 9



$\frac{4}{12}$ 

$\frac{5}{12}$

Fig. 13

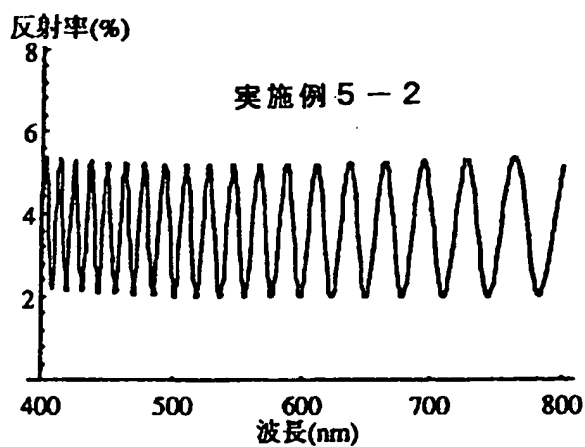


Fig. 14

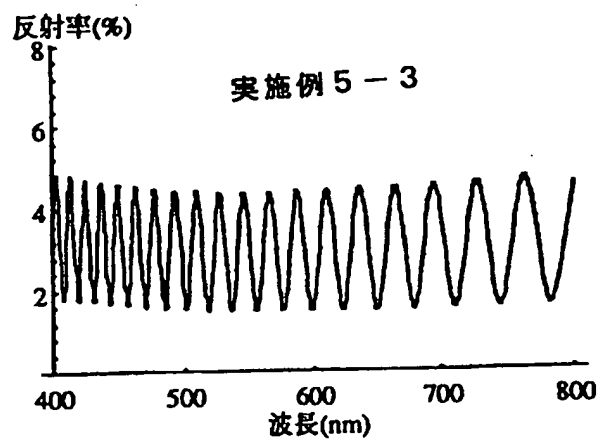


Fig. 15

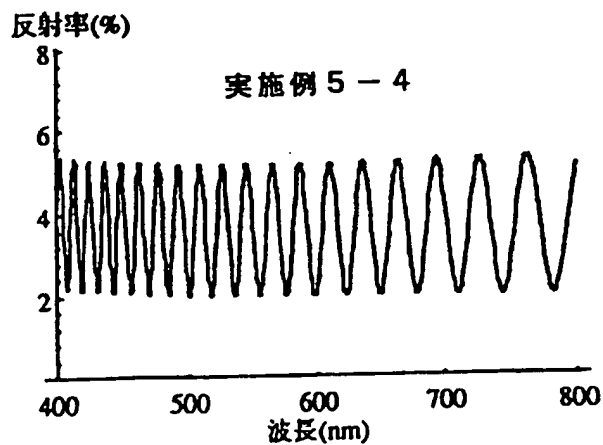


Fig. 16

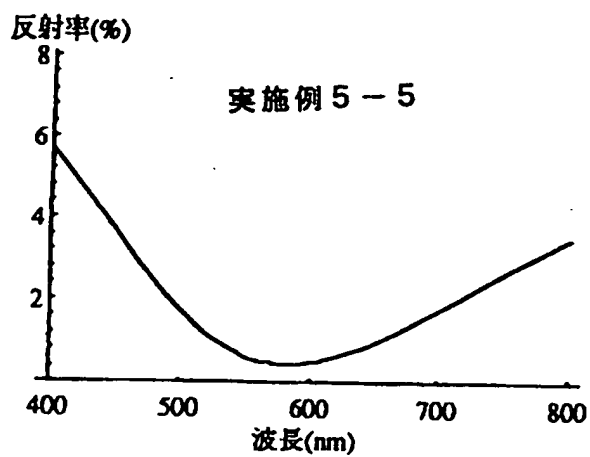


Fig. 17

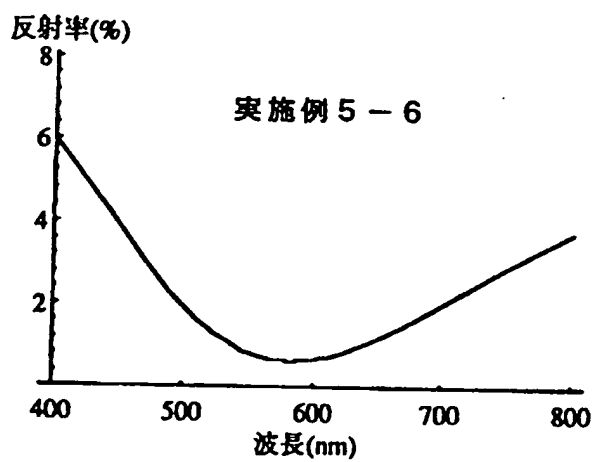


Fig. 18

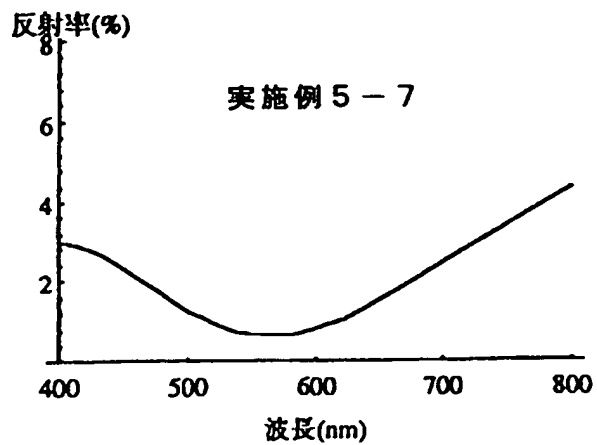


Fig. 19

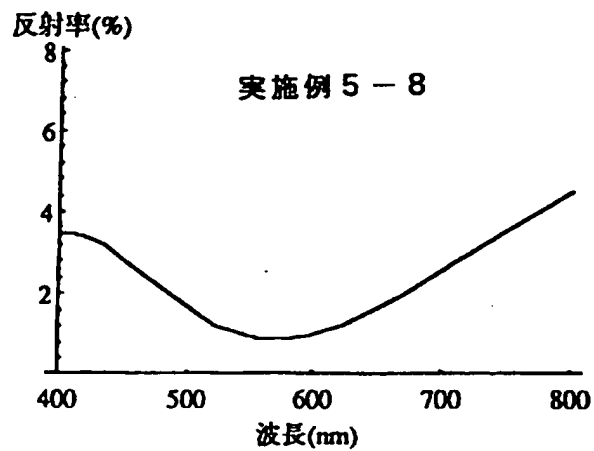


Fig. 20

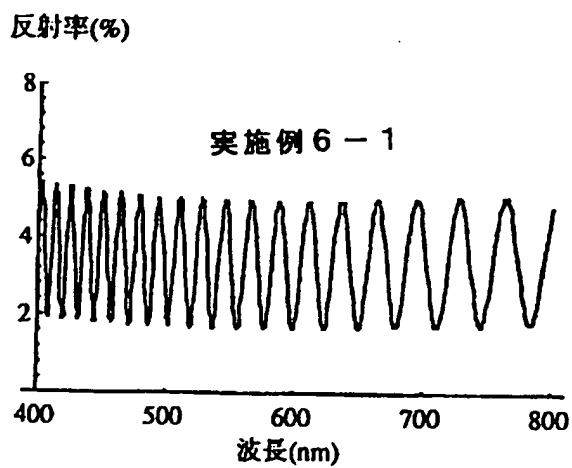


Fig. 21

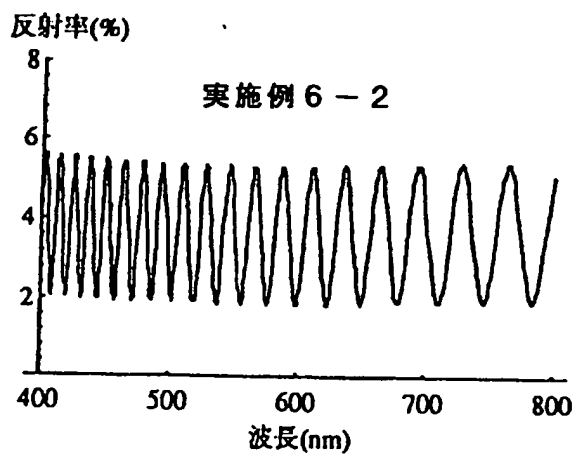


Fig. 22

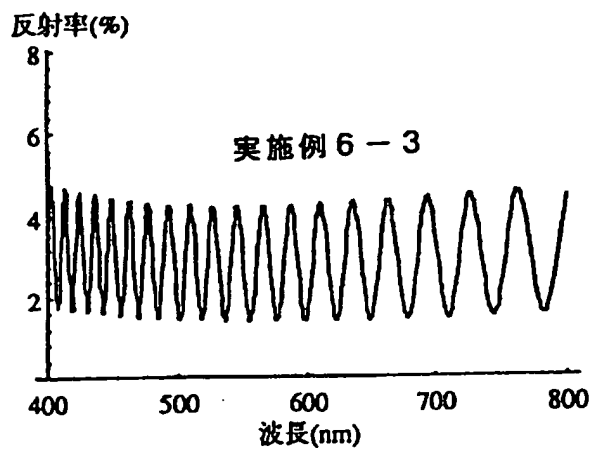


Fig. 23

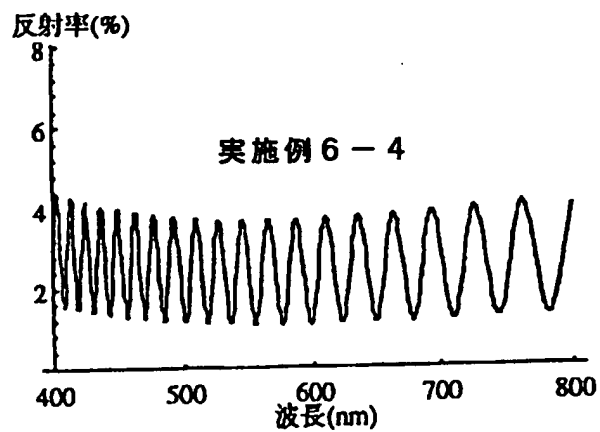


Fig. 24

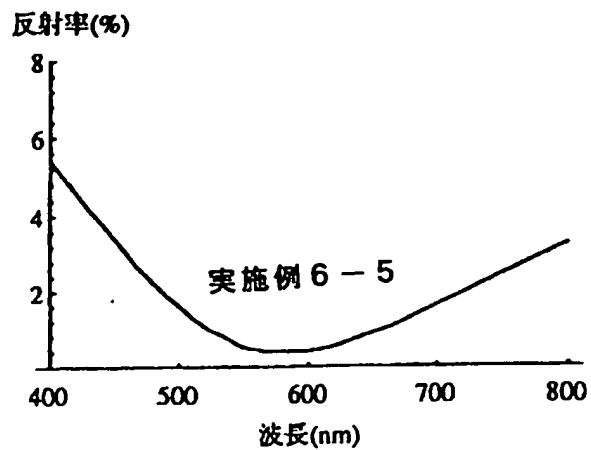


Fig. 25

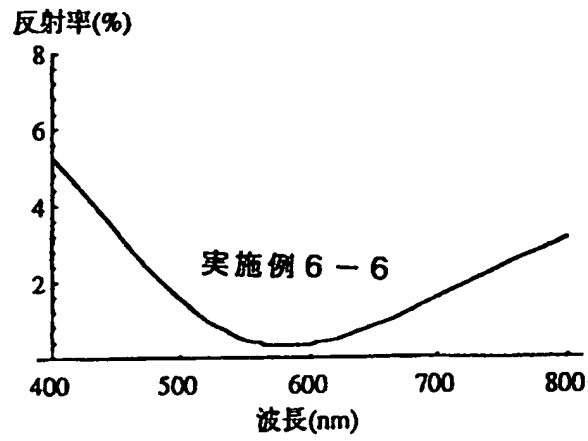


Fig. 26

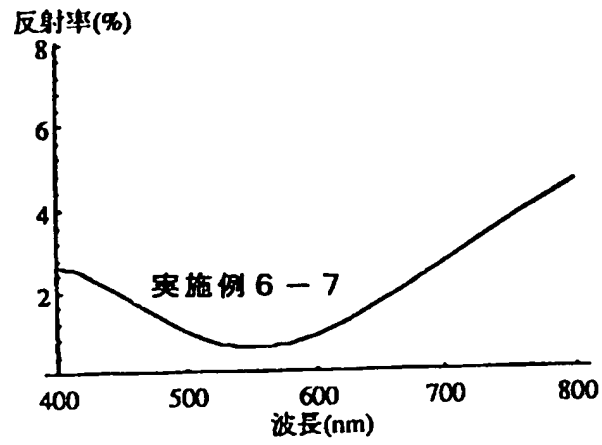
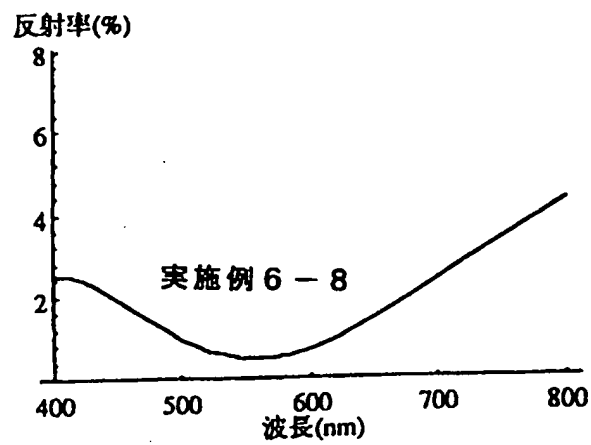


Fig. 27



10
12

Fig. 28

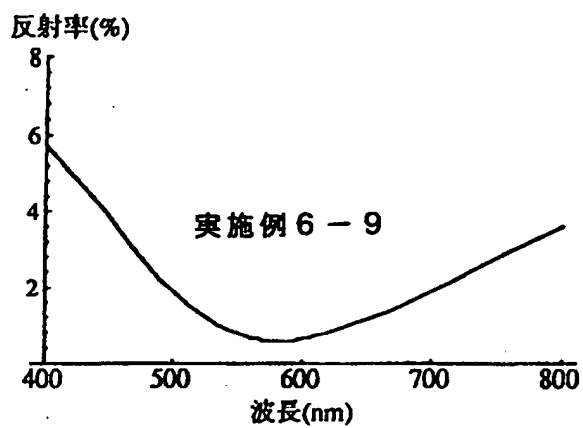


Fig. 29

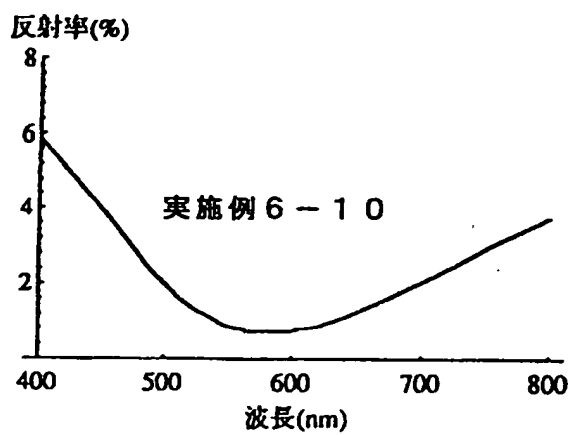
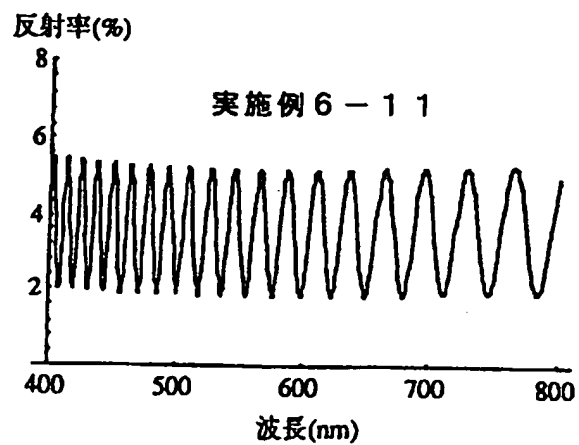


Fig. 30



11
12

Fig. 31

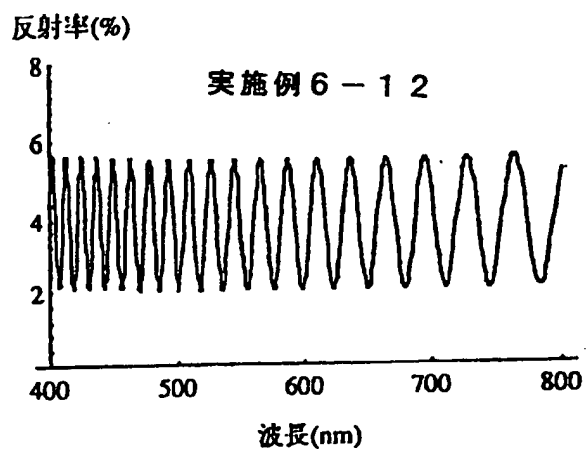


Fig. 32

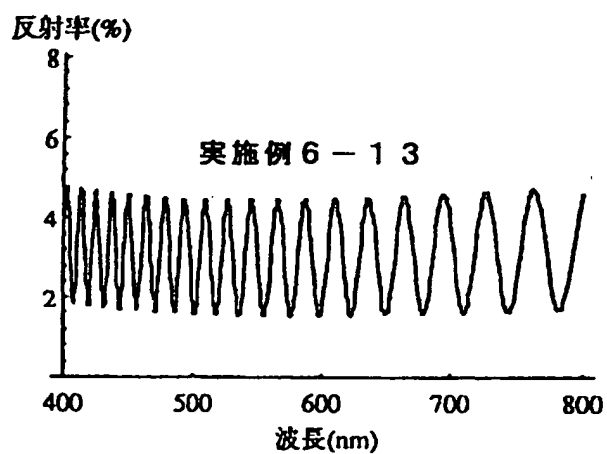
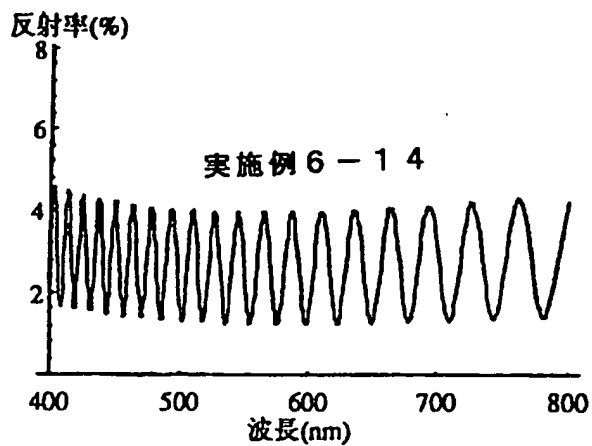


Fig. 33



~~12~~
12

Fig. 34

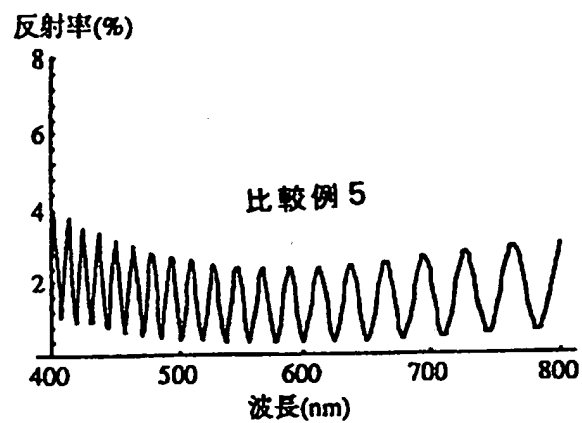
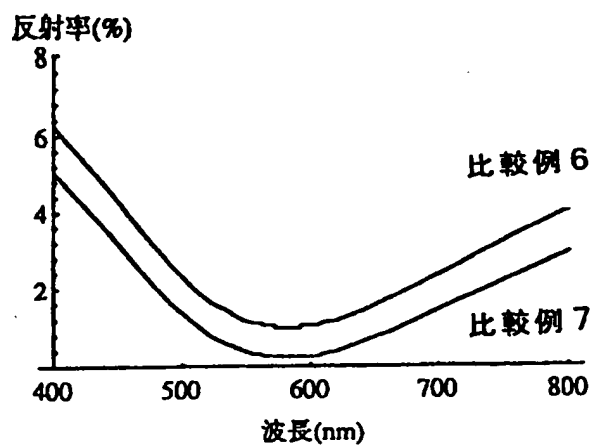


Fig. 35



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07C69/653, C08F20/28, C08F20/22, C09D4/02, B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07C69/653, C08F20/28, C08F20/22, C09D4/02, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-22735, A (Hoechst AG.), January 30, 1987 (30. 01. 87), Example 3 & EP, 209060, A & DE, 3525494, A	1 - 10
A	JP, 3-215453, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), September 20, 1991 (20. 09. 91), Full specifications (Family: none)	1 - 10
A	JP, 4-356443, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), December 10, 1992 (10. 12. 92), Full specifications (Family: none)	1 - 10
A	JP, 62-199643, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), September 3, 1987 (03. 09. 87) Full descriptions & EP, 243605, A & DE, 3786192, A	1 - 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 18, 1997 (18. 04. 97)

Date of mailing of the international search report

April 30, 1997 (30. 04. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. ' C 0 7 C 6 9 / 6 5 3, C 0 8 F 2 0 / 2 8, C 0 8 F 2 0 / 2 2, C 0 9 D 4 / 0 2, B 3 2 B 2 7 / 3 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. ' C 0 7 C 6 9 / 6 5 3, C 0 8 F 2 0 / 2 8, C 0 8 F 2 0 / 2 2, C 0 9 D 4 / 0 2, B 3 2 B 2 7 / 3 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6 2 - 2 2 7 3 5, A (ヘキサ フッゲンボロメチル) 30.1月.1987 (30.01.87) 実施例 3 & EP, 2 0 9 0 6 0, A & DE, 3 5 2 5 4 9 4, A	1 - 1 0
A	J P, 3 - 2 1 5 4 5 3, A (日本化薬株式会社) 20.9月.1991 (20.09.91) 明細書全体 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	J P, 4 - 3 5 6 4 4 3, A (日本化薬株式会社) 10.12月.1992 (10.12.92) 明細書全体 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	J P, 6 2 - 1 9 9 6 4 3, A (大日本インキ化学工業株式会社) 3.9月.1987 (03.09.87) 明細書全体 & EP, 2 4 3 6 0 5, A & DE, 3 7 8 6 1 9 2, A	1 - 1 0

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 4 . 9 7

国際調査報告の発送日

30 .04. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 H 9 5 4 6

印

唐 木 以 知 良

電話番号 03-3581-1101 内線 3443